Über

p-Nitrosodiphenyl-m-phenylendiamin

und

m-Diamidoditolylamin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

an der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Max Gmelin

aus Gaildorf.

Erlangen.

K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.

1894.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. O. Fischer im hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführt.

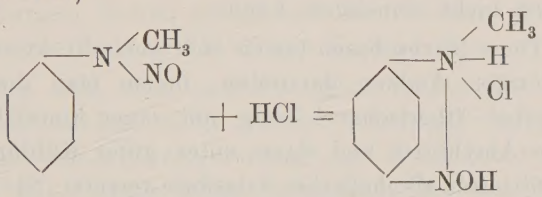
Ich erfülle gerne eine mir angenehme Pflicht, indem ich auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Fischer, für die mir bei meiner Arbeit zu teil gewordene Unterstützung und Anregung meinen aufrichtigsten Dank ausspreche.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

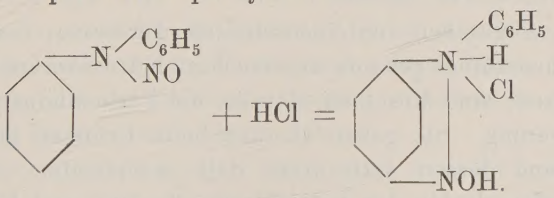
https://archive.org/details/IA41535712_0189

Über „p-Nitrosodiphenyl-m-phenylendiamin".

Wie O. Fischer und E. Hepp[1]) gefunden haben, lagern sich die Nitrosamine der sekundären Basen, sowohl der gemischt-, wie der rein aromatischen, durch Einwirkung von starker alkoholischer Salzsäure in p-Nitrosobasen um, das heisst die Nitrosogruppe wandert aus der Amidogruppe in den aromatischen Kern und nimmt dort die para-Stellung ein. So entsteht aus Phenylmethylnitrosamin und Salzsäure das salzsaure p-Nitrosomethylanilin,



desgleichen aus Diphenylnitrosamin und Salzsäure das salzsaure p-Nitrosodiphenylamin.



Diese Reaktion ist ziemlich allgemein anwendbar für Nitrosamine, bei welchen das in p-Stellung zur Amido-

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 19, 2991 u. 20, 1247.

gruppe befindliche Wasserstoffatom nicht substituiert ist. Ausser bei den obenerwähnten zwei einfachsten Repräsentanten der gemischt-, beziehungsweise rein aromatischen sekundären Amine wurde die Reaktion noch bei verschiedenen andern studiert, z. B. bei Monoäthylanilin, Methyl- und Äthyl-Toluidin, Phenyltolylamin, Benzylanilin, sowie bei den sekundären Basen, die sich vom α- und β-Naphtylamin ableiten.

Die Reaktion verläuft überall in derselben Weise mit Ausnahme der sekundären Basen des zuletzt erwähn- β-Naphtylamins. Bei diesem tritt die Nitrosogruppe zur Amidogruppe in Orthostellung, so giebt β-Naphtyläthylnitrosamin, mit alkoholischer Salzsäure in der Kälte behandelt, α-Nitroso-β-naphtyläthylamin.

Diese Erscheinung hat ohne Zweifel darin ihren Grund, dass das zum β-Kohlenstoff des Naphtalins in para-Stellung befindliche Kohlenstoffatom schon besetzt ist, die Nitrosogrugge also hier die bevorzugte para-Stellung nicht einnehmen kann.

Diese Nitrosobasen lassen sich auch direkt aus den zugehörigen Aminen darstellen, indem man dieselben in alkohol-ätherischer Lösung mit einer hinreichenden Menge Amylnitrit und dann unter guter Kühlung mit concentrierter alkoholischer Salzsäure versetzt. Sie bilden sich hiebei offenbar durch Umlagerung der zuerst entstehenden Nitrosamine.

Abgesehen vom theoretischen Interesse, das diese erst neuerdings genauer untersuchten Nitrosoverbindungen besitzen, sind dieselben auch für die Farbenindustrie von Bedeutung. Sie geben nämlich beim Erhitzen mit Anilin und dessen salzsaurem Salz Azophenine, welche Zwischenglieder der Indulinfarbstoffe sind und bei weiterer Behandlung mit Anilin in diese übergehen.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Fischer habe ich mich mit der Untersuchung einer weiteren

Nitrosobase, nämlich des p-Nitroso-diphenyl-m-phenylendiamins beschäftigt und gebe im Nachfolgenden die bei meinen Versuchen gefundenen Thatsachen wieder.

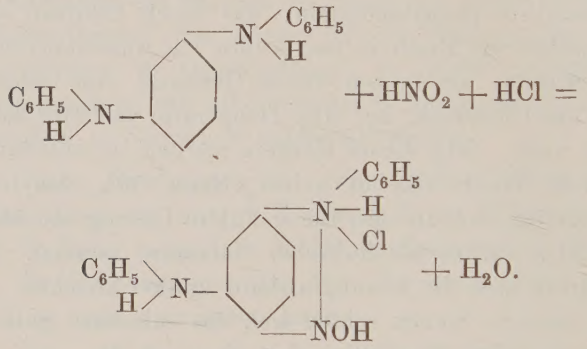
p-Nitrosodiphenyl-m-phenylendiamin.

Die Darstellung dieses Körpers ist bereits in Liebigs Annalen, Band 255, pag. 145, angegeben. Als Ausgangsmaterial diente mir das von Calm entdeckte Diphenyl-m-phenylendiamin, das durch Erhitzen eines Gemisches von Resorcin und Anilin mit wasserentziehenden Mitteln, am besten einem Gemenge von Chlorcalcium und Chlorzink, auf eine Temperatur von 210° dargestellt wird. 50 g dieses Körpers wurden im zehnfachen Gewicht Äther-Alkohol gelöst, dann 50 g Amylnitrit hinzugefügt und die mit Eis gekühlte Lösung allmählich mit 50 g starker alkoholischer Salzsäure versetzt. Dabei färbte sich die Lösung alsbald dunkel kirschrot, und nach kurzem Stehen schied sich das salzsaure Salz der Nitrosobase im krystallinischen Zustand ab.

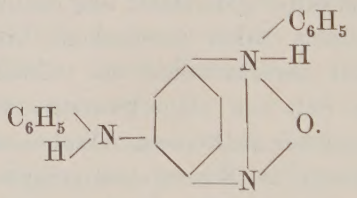
Als sich nach mehrstündigem Stehen die Menge des Niederschlags nicht weiter vermehrte, wurde derselbe auf einem Filter gesammelt und mit Alkohol-Äther, später mit reinem Äther gewaschen, bis der Geruch nach Amylnitrit verschwunden war. Nach dem Trocknen stellt das Salz ein blauschwarzes, krystallinisches Pulver dar, welches in heissem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem schwer, in Wasser und reinem Äther unlöslich ist. Die alkoholische Lösung wird schon durch Wasser in Base und Säure zerlegt.

Zur Darstellung der freien Base versetzt man die alkoholische Lösung des Salzes mit Ammoniak und etwa einem halben Volumen Wasser, worauf sich dieselbe als braunroter Krystallbrei abscheidet. Durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol oder Benzol erhält man

sie in braunroten Prismen mit blauem Oberflächenschimmer. Auch in Äther und Eisessig ist die Base löslich, fast nicht in Wasser und Ligroin. Im Gegensatz zu Nitrosodiphenylamin ist sie in Ätzalkalien unlöslich. Von concentrierter Schwefelsäure wird sie beim Erwärmen mit dunkelgrüner Farbe aufgenommen, die alsbald in schmutziges Violett übergeht und dann verblasst. Der Schmelzpunkt wurde bei 153° gefunden. Die Bildung der Nitrosoverbindung wird durch folgendes Bild veranschaulicht.



Aus dem so erhaltenen salzsauren Salz entsteht durch Ammoniak das freie Nitroso-diphenyl-phenylendiamin, weches folgende Constitution hat:



Verhalten der Base gegen verschiedene Agentien.

Zunächst suchte ich ein Nitrosamin darzustellen, entsprechend dem von Ikuta erhaltenen p-Nitrosodiphenyl-nitrosamin. Ich fügte zu diesem Zweck zu dem in

Alkohol gelösten salzsauren Salz die berechnete Menge Natriumnitrit in Wasser gelöst bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure. Doch gelang es mir nicht, den erwarteten Körper zu erhalten. Vielmehr erwies sich die abgeschiedene Substanz als unverändertes Nitrososalz und gab keine Liebermannsche Reaktion.

Auch gegen Basen und Säuren erwies sich die Base viel widerstandsfähiger als die analoge von Ikuta. Während es ihm durch Kochen mit zehnprozentiger Natronlauge unschwer gelang, eine Spaltung in Nitrosophenol und Anilin herbeizuführen, bewirkte mehrstündiges Kochen meiner Base mit Natronlauge von gleicher Stärke so gut wie keine Veränderung, wogegen 20prozentige nach längerem Erhitzen eine starke Harzabscheidung herbeiführte. Die überstehende Flüssigkeit hatte sich dabei gelbrot gefärbt. Nach hinreichender Verdünnung mit Wasser wurde vom Harz abfiltriert und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert. Hiebei schieden sich geringe Quantitäten eines rot gefärbten Körpers ab, der gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet wurde. Schmelzpunkt 135°. Da er die Liebermannsche Reaktion nicht gab, so konnte das erwartete Anilido-nitrosophenol nicht vorliegen. Eine genaue Untersuchung war wegen zu geringer Ausbeute nicht möglich.

Eine durch Erhitzen der Nitrosobase mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure im Einschlussrohr auf 130° versuchte Spaltung war resultatlos, indem das gebildete Sulfat keine weitere Änderung erfahren hatte.

Salzsaures Phenylhydrazin reagiert auch mit dieser Base in schwach saurer, alkoholischer Lösung in der von Fischer und Hepp[1]) angegebenen Weise unter Bildung eines eigentümlichen Diazokörpers.

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 21, 2609 und 22, 623.

Zur Darstellung desselben wurden 5 g salzsaures p-Nitrososalz in der nötigen Menge Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und mit einer concentrierten wässrigen Lösung von 5 g salzsaurem Phenylhydrazin versetzt.

Die Reaktion vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr träge. Erst nach 8—14tägigem Stehen ist es möglich, eine Umsetzung nachzuweisen. Wird die Flüssigkeit mehrere Stunden auf 50°—60° erwärmt, so vollzieht sich der Prozess etwas rascher. Die ursprünglich intensiv dunkelrote Farbe der Lösung geht in schmutziges Violett über und bei vorsichtigem Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein zunächst noch dunkel gefärbter Körper in feinen Nädelchen ab. Derselbe wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol gereinigt und schliesslich in farblosen oder schwach rosafarbenen, zarten Krystallen erhalten, die bei 180° ohne Zersetzung schmelzen. Bei stärkerem Erhitzen auf Platinblech oder im Röhrchen zersetzt sich derselbe ohne Explosion. Mischt man ihn dagegen mit oxydierenden Mitteln, z. B. Kupferoxyd, und erhitzt dann auf höhere Temperatur, so zerfällt er mit explosionsartiger Heftigkeit und verrät so seine Diazonatur unzweifelhaft. In Wasser löst er sich kaum, ebensowenig in verdünnten Säuren und Alkalien. In kaltem Alkohol ist er ziemlich schwer, in siedendem bedeutend leichter löslich, auch von Äther wird er aufgenommen. Bei längerem Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren wird er zersetzt.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,12 g Substanz gab 0,3358 g CO_2 und 0,063 g H_2O.

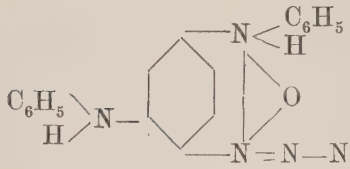
0,1165 g Substanz gab 20 ccm N bei 19° und 730 mm Druck.

Für $C_{24}H_{21}N_5$:

Berechnet in %:	Gefunden:
C = 75,99	76,3
H = 5,54	5,83
N = 18,5.	18,94.

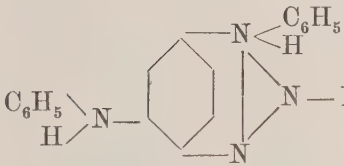
Unter der Voraussetzung, dass dem vorliegenden Körper nur eine der beiden Formeln

I.



, wo N = 17,7 %,

oder II.

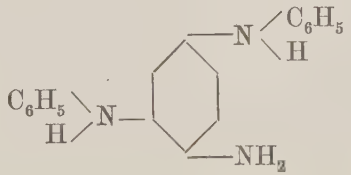


, wo N = 18,5 %,

zukommen kann, glaube ich, für denselben die letztere wählen zu müssen, trotzdem auch für diese der Stickstoff wiederholt etwas zu hoch gefunden wurde. Jedenfalls aber scheint mir durch die Analyse die Abwesenheit von Sauerstoff erwiesen zu sein. Der bei Interpretation II vor sich gehende Prozess wäre einfach eine Reduktion der Nitrosogruppe durch Phenylhydrazin unter Austritt von H_2O, worauf sich der Phenylhydrazinrest an Stelle des O-Atoms in der oben angedeuteten Weise anlagert.

p-Amidodiphenyl-m-phenylendiamin.

Durch Reduktion geht die Nitrosobase in die Amidobase der Constitution



über. Als geeignete Reduktionsmittel erwiesen sich alkoholisches Schwefelammonium oder Zinkstaub und Essigsäure.

Wendet man das erstere an, so löst man zweckmässig die Nitrosobase in Alkohol und leitet in die auf dem Wasserbade erwärmte Lösung gleichzeitig trockenes Ammoniakgas und Schwefelwasserstoff solange ein, bis dieselbe nur noch gelb gefärbt ist. Das ausgeschiedene Schwefelammonium wird abfiltriert und nun Wasser bis zur beginnenden Trübung zugesetzt. Nach einigem Stehen scheidet sich die Base in farblosen, warzenförmigen Krystallen ab, die durch Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin gereinigt werden. Diese Methode leidet an dem Übelstand, dass das erhaltene Produkt gewöhnlich schwefelhaltig ist und nur schwer vollständig davon befreit werden kann. Dies wird bei Anwendung von Zinkstaub und Essigsäure vermieden. Das Verfahren ist dabei folgendes:

In einen Überschuss von Zinkstaub und Essigsäure wird das salzsaure Salz der Nitrosobase in kleinen Portionen eingetragen und kräftig geschüttelt, bis die rote Farbe der Flüssigkeit in grün übergegangen ist. Ist sämtliches Salz zugegeben und reduziert, so filtriert man vom überschüssigen Zinkstaub ab, verdünnt mit Wasser und übersättigt mit Natronlauge. Dabei scheidet sich die Amidobase in gelben Flocken an der Oberfläche ab. Dieselbe wird sofort in Äther aufgenommen, der Äther abgehebert, mit Ätzkali entwässert und auf dem Wasserbade abdestilliert. Hiebei bleibt die Base als gelbliche strahlig-krystallinische Masse zurück.

Wesentlich ist, die Base nach der Reduktion möglichst rasch zu isolieren, da sie sich sowohl in saurer, wie nachher in ätherischer Lösung leicht oxydiert und dadurch stark gefärbt und verunreinigt wird. Im trockenen Zustand hält sie sich unverändert. Sie löst sich leicht in heissem Alkohol, Äther und Benzol, schwieriger in

kaltem Alkohol; in Wasser und Ligroin ist sie kaum löslich.

Im reinen Zustand bildet sie mit Salz- und Schwefelsäure farblose Salze, feucht dagegen färbt sie sich an der Luft leicht violett und löst sich dann auch in den Säuren mit intensiv blauer Farbe, herrührend von geringen Mengen eines Oxydationsprodukts.

Der Schmelzpunkt wurde bei 107° gefunden.

Condensation der Amidobase mit Aldehyden.

Als monosubstituiertes Orthodiamin bot mir die Base Gelegenheit, zu untersuchen, ob dieselbe mit Aldehyden Condensationsprodukte lieferte, welche in ihrem Verhalten den von Fischer[1]) und Sieder mit analogen Basen dargestellten entsprachen.

Bei Einwirkung von Aldehyden auf solche Orthodiamine haben genannte Herren gefunden, dass zunächst unter Wasseraustritt charakteristische, meist gelb bis rot gefärbte Körper, sogenannte Benzylidenverbindungen, entstehen, welche durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wieder rückwärts in Base und Aldehyd verseifbar sind. Durch Oxydation an der Luft oder durch mehrmaliges Umkrystallisieren bei Luftzutritt oder durch Zusatz von Oxydationsmitteln gehen dieselben in farblose oder nur schwach gefärbte Anhydroverbindungen über unter Austritt zweier Atome Wasserstoff. Diese sekundären Produkte sind durch Säuren nicht mehr rückverseifbar.

Versuche wurden angestellt mit Benzaldehyd, Salicylaldehyd und o-Nitrobenzaldehyd.

Molekulare Mengen der Base, mit Benzaldehyd auf dem Wasserbade erwärmt, lieferten eine intensiv citronengelb gefärbte Schmelze, welche zweifellos das Benzylidenprodukt darstellte. Beim Versuche jedoch, dasselbe

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 25, 2827.

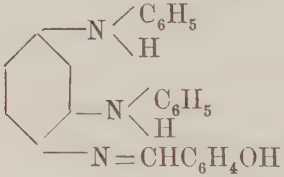
aus Alkohol oder Benzol krystallisiert zu erhalten, trat wieder Rückwärtsspaltung in die beiden Componenten ein, so dass es mir nicht gelang, dieses Präparat rein zu isolieren.

Besser ging die Condensation mit Salicylaldehyd.

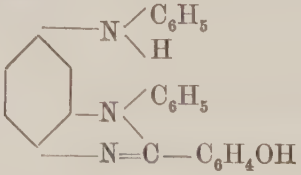
5 g der Amidobase wurden in einem kleinen Erlenmeyerkolben mit 40 Tropfen Salicylaldehyd übergossen und zur Beendigung der schon in der Kälte eintretenden Reaktion etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die braune Schmelze wurde in Benzol gelöst und mit Ligroin bis zur eben beginnenden Trübung versetzt. Allmählich schieden sich schöne dunkelgelb gefärbte Prismen ab. Um dieselben analysenrein zu erhalten, wurden sie zum Zweck nochmaligen Umkrystallisierens in heissem absolutem Alkohol, dem etwas Benzol zugesetzt war, gelöst.

Hiebei ging die zuerst dunkelgelb gefärbte Flüssigkeit ziemlich rasch in hellgelb über und beim Erkalten schieden sich nunmehr schwach gelb gefärbte Nadeln ab, welche mit dem in Lösung gegangenen Körper nach Farbe und Krystallform offenbar nicht identisch waren.

Der zuerst entstandene, dunkelgelb gefärbte Körper stellte die Oxybenzylidenverbindung der Constitution



dar, welche schon beim Umkrystallisieren aus Alkohol in die um zwei H-Atome ärmere, beständigere Anhydrobase der Constitution



überging.

Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wurde das zuletzt erhaltene Produkt nicht gespalten, concentrierte löste anfangs farblos, beim Erwärmen trat Blaufärbung ein, die alsbald wieder verschwand. Der Schmelzpunkt liegt bei 190°.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,121 g Substanz gab 0,352 g CO_2 und 0,0555 g H_2O.

0,1185 g Substanz gab 11,5 ccm N bei 13° u. 744 mm Druck.

Für $C_{25}H_{19}N_3O$

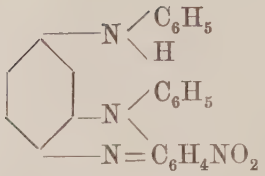
Berechnet in %:	Gefunden:
C = 79,57	79,34
H = 5,04	5,09
N = 11,14.	11,24.

o-Nitrobenzaldehyd reagiert wie Salicylaldehyd. Auch hier geht die Benzylidenverbindung rasch in das Anhydroprodukt über.

Die Darstellung geschah folgendermassen:

2 g o-Nitrobenzaldehyd wurden in wenig Alkohol gelöst und 4 g Amidobase zugegeben. Die Lösung färbte sich sofort braunrot. Nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wurde die dunkle Schmelze in heissem Benzol gelöst und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Es schieden sich braune Krystalle ab, welche, nochmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, orangerote Nädelchen vom Schmelzpunkt 210° lieferten. Dieselben waren, wie auch die vorhergehende Verbindung, in Wasser und Ligroin nicht, in Äther, kaltem Alkohol und Benzol schwer löslich, leichter in den siedenden Lösungsmitteln.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren trat keine Rückwärtsspaltung ein. Demnach liegt auch hier die Anhydroverbindung der Constitution



vor.

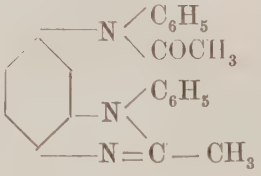
Eine Stickstoffbestimmung ergab in 0,1185 g Substanz 14 ccm N bei 743 mm Druck und 11° C.

Für $C_{25}H_{18}N_4O_2$

Berechnet in %:	Gefunden:
N = 13,79.	13,76.

Condensation der Amidobase mit Säuren.

Essigsäure oder besser deren Anhydrid wirken leicht auf die Amidobase ein. Wendet man einen Überschuss an Säure an und unterstützt die Reaktion durch Erhitzen, so wird hiebei zunächt ein Wasserstoffatom der Amidogruppe NH_2 durch Säureradikal ersetzt, dann treten die beiden Wasserstoffatome der in Orthostellung befindlichen Imidgruppen mit dem Sauerstoff des Säureradikals als Wasser aus, und es entsteht eine Anhydroverbindung. Schliesslich wird auch die in Parastellung befindliche Anilidogruppe acetyliert. Demnach entsteht eine Acetylanhydroverbindung folgender Constitution:



Darstellung.

Man kocht 5 g Amidobase mit 15 g Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler 2 Stunden lang. Die braune Flüssigkeit wird dann allmählich in eine heisse Soda-

lösung unter Umrühren eingetragen, wodurch das überschüssige Essigsäureanhydrid zerlegt wird. Gleichzeitig scheidet sich die entstandene Verbindung als bräunlich gefärbte Masse ab, die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wird dieselbe in heissem verdünnten Alkohol gelöst, mit Tierkohle einige Zeit gekocht, filtriert und krystallisieren gelassen. Dies wurde noch einmal wiederholt, worauf der Körper farblos war. Er löst sich leicht in Alkohol, etwas weniger in Äther, kaum in Wasser, wohl aber in verdünnten Säuren. Sein Schmelzpunkt liegt bei 165°.

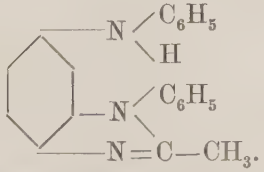
Die Analyse ergab folgende Werte:
0,143 g Substanz gab 0,404 g CO_2 und 0,075 g H_2O.
0,141 g Substanz gab 15,5 ccm N bei 15° u. 726 mm Druck.

Für $C_{22}H_{19}N_3O$:

Berechnet in %:	Gefunden:
C = 77,41	77,05
H = 5,57	5,82
N = 12,32.	12,28.

Anhydrobase.

Durch Abspaltung der Acetylgruppe gelangt man zur Anhydroverbindung selbst, einer ausgesprochenen Base, die sich mit Säuren zu wohlcharakterisierten Salzen vereinigt. Die Abspaltung gelingt leicht durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren. Die Constitution ist:



Zur Darstellung wurden 2 g der Acetylverbindung mit 10 g verdünnter Schwefelsäure 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Schon in der Hitze schied sich

das schwerlösliche Sulfat der Base in amorphen Massen ab. Beim Erkalten krystallisierten weitere Mengen in weissen Blättchen aus. Das Salz wurde in viel heissem Wasser gelöst und Ammoniak im Überschuss zugesetzt, wodurch sich die Flüssigkeit milchig trübte und beim Erkalten die Base in Flocken abschied. Diese wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Ätzkali entwässert und der Krystallisation durch freiwillige Verdunstung überlassen. Es hinterblieben grosse, farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 115°.

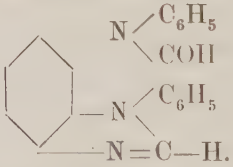
Eine Stickstoffbestimmung ergab:
in 0,142 g Substanz 17,8 ccm N bei 17° und 742 mm Druck.

Für $C_{20}H_{17}N_3$:

Berechnet in %:	Gefunden:
N = 14,05.	14,19.

Formylanhydroverbindung.

Kocht man die Amidobase mit concentrierter Ameisensäure, so erhält man die der Acetylverbindung entsprechende Formylverbindung der Constitution:



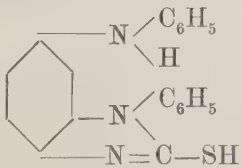
Zur Darstellung wurden 5 g Amidobase mit 20 g concentrierter Ameisensäure am Rückflusskühler 2 Stunden gekocht. Dann wurde mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge übersättigt und das Abgeschiedene mit Äther aufgenommen. Der ätherische Auszug wurde nach dem Entwässern mit Chlorcalcium der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es blieben schwach rötlich gefärbte Nadeln zurück, die durch Umkrystallisieren aus heissem, verdünntem Alkohol rein erhalten wurden. Schmelzpunkt 124°.

Die Analyse ergab folgende Werte:
0,119 g Substanz gab 0,3325 g CO_2 und 0,053 g H_2O.
0,1215 g Substanz gab 13,8 ccm N bei 11° u. 745 mm Druck.
Für $C_{20}H_{15}N_3O$:

Berechnet in %:	Gefunden:
C = 76,67	76,2
H = 4,82	4,94
N = 13,41.	13,27.

Condensation der Amidobase mit Schwefelkohlenstoff.

Schwefelkohlenstoff wirkt bei mehrstündigem Kochen derart auf die Amidobase ein, dass Schwefelwasserstoff entweicht und die CS-Gruppe sich anlagert. Ob hiebei beide Wasserstoffatome der Amidogruppe oder nur eines derselben, das andere aus der benachbarten Imidgruppe austreten, ist noch unentschieden. Im ersten wie im zweiten Fall scheint eine nachherige Wanderung des Imidwasserstoffatoms und eine Anlagerung desselben an den Schwefel stattzufinden. Wenigstens löst sich die entstandene Verbindung in heissem Ätzalkali auf und beim Erkalten scheidet sich das entsprechende Alkalisalz ab, was der Verbindung den Charakter einer Sulfosäure der Constitution



verleiht.

Zur Darstellung wurden 3 g Amidobase mit 15 g Schwefelkohlenstoff und 10 g Alkohol 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht, hierauf der überschüssige Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Die abgeschiedene, gelbe Krystallmasse wurde von der Mutterlauge durch

Filtration getrennt, mit Alkohol gewaschen und in siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich gelbliche Nadeln ab, durch Eindampfen der Mutterlauge wurden weitere Mengen gewonnen.

Die Verbindung löste sich in zehnprozentiger Natronlauge beim Erwärmen reichlich auf. Beim Erkalten schied sich das entstandene Natronsalz in rein weissen Blättchen ab. Durch Verdünnen mit viel Wasser trat Zersetzung ein. Der Schmelzpunkt liegt bei 208°.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1835 g Substanz gab 0,4875 g CO_2 und 0,083 g H_2O.

0,172 g Substanz gab 20,5 ccm N bei 14° u. 723 mm Druck.

0,1745 g Substanz gab 0,131 g $BaSO_4$.

Für $C_{19}H_{15}N_3S$:

Berechnet in %:	Gefunden:
C = 71,92	72,42
H = 4,73	5,02
N = 13,25	13,25
S = 10,09.	10,30.

Vergleicht man die im Verlaufe der Arbeit gewonnenen Resultate mit denen, welche Ikuta und andere mit entsprechenden Nitrosobasen erzielt haben, so ergiebt sich, dass p-Nitrosodiphenyl-m-phenylendiamin im allgemeinen mit jenen übereinstimmende Reaktionen zeigt.

Spaltungsversuchen mit Basen und Säuren gegenüber erweist es sich entschieden beständiger, bei energischer Einwirkung tritt Zersetzung ein. Durch kräftige Reduktion lässt es sich glatt in die Amidoverbindung überführen.

Der von L. Wacker durch Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf Nitrosoanilin und Nitroso-

diphenylamin in alkoholischer, schwach saurer Lösung erhaltene Diazokörper wurde von mir auch aus Nitrosodiphenylphenylendiamin erhalten. Nur stimmen die Resultate der Analyse des von Wacker erhaltenen Produkts mit den meinigen insofern nicht überein, als er Sauerstoff gefunden hat und seinem Körper mutatis mutandis Formel I (pag. 11) giebt, während der von mir dargestellte nach der Analyse keinen Sauerstoff aufweist und seine prozentische Zusammensetzung eher mit Formel II in Einklang steht.

Grössere Klarheit über die Konstitution wäre vielleicht noch durch Feststellung der durch Säurespaltung entstehenden Produkte zu erreichen gewesen. Allein die Ausbeute war nicht nur keine quantitative, wie sie Wacker erzielt hat, sondern sogar eine sehr geringe, kaum 5 % des verwendeten Nitrososalzes. Unter diesen Umständen musste ich wegen Mangels an Material davon absehen, eine weitere erfolgreiche Untersuchung vorzunehmen.

Dass die zur Amidogruppe in Orthostellung befindliche Anilidogruppe die Aldehyd- und Säurereaktionen entsprechend modifiziert, war nach analogen Vorgängen zu erwarten und hat sich durch die Versuche bestätigt.

Bei Einwirkung von Aldehyden auf Amidodiphenyl-m-phenylendiamin und andere monosubstituierte Orthodiamine kann man im Zweifel sein, ob der Aldehydsauerstoff zunächst auf beide Wasserstoffatome der Amidogruppe einwirkt unter Bildung eines Benzylidenderivats — hiebei wäre eine Ringschliessung erst in 2. Phase bei Entstehung der Anhydroverbindung anzunehmen — oder aber, ob derselbe zuerst nur mit einem Amidwasserstoff und dem Imidwasserstoff der benachbarten Anilidogruppe reagiert; in diesem Falle entstünde unter sofortiger Ringschliessung ein hydriertes Imidazol, das durch Oxydation in die Anhydroverbindung überginge. Das Endresultat ist dasselbe.

Die leichte Zersetzlichkeit des Benzaldehydproduktes (pag. 13) im Gegensatz zur Beständigkeit der Verbindungen mit Salicyl- und o-Nitrobenzaldehyd fände die einfachste Deutung in der Verschiedenheit der Reaktion. Während nämlich mit Benzaldehyd eine Benzylidenverbindung entsteht, die infolge ihrer Unbeständigkeit wieder zerfällt, wird mit Salicyl- und o-Nitrobenzaldehyd unter dem Einfluss der negativen Oxy- bez. Nitrogruppe entweder sofort ein hydriertes Imidazol und hieraus eine Anhydroverbindung gebildet, oder es lagert sich die zunächst gebildete Benzylidenverbindung in diesem Sinne um.

Über m-Diamidoditolylamin.

Lässt man molekulare Mengen von salzsaurem Anilin und Anilin bei einer Temperatur von 220—240° im zugeschmolzenen Rohr oder in Autoklaven auf einander einwirken, so entsteht Diphenylamin nach der Gleichung:

$$C_6H_5NH_2, HCl + C_6H_5NH_2 = (C_6H_5)_2NH + NH_4Cl.$$

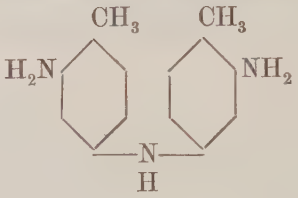
Diese von Girard und Chapoteaut[1]) aufgefundene Reaktion ist sehr allgemein und ermöglicht, wenn ein primäres Monamin gegeben ist, das zugehörige sekundäre und selbst das tertiäre darzustellen. So wurden seinerzeit von den Entdeckern eine Reihe sekundärer Amine dargestellt, welche bei Anwendung von Base und Salz mit gleichem Radikal einfach waren, wie Diphenylamin, Ditolylamin, während Base und Salz mit verschiedenem Radikal gemischte Amine lieferten, z. B. Phenyltolylamin aus Toluidin und salzsaurem Anilin.

So allgemein anwendbar nun diese Reaktion bei Monamin war, so schien sie doch auf Diamine sich nicht ausdehnen zu lassen, wenigstens weist die Litteratur bis jetzt kein Beispiel auf, wo Diamine genannter Reaktion zugänglich gemacht worden wären.

Es wurden zwar symmetrische Diamidoverbindungen des Diphenylamins, wie sie bei der Girardschen Reaktion entstehen müssten, dargestellt, aber auf anderem Wege. So gelangte Nietzki durch Reduktion von Anilinschwarz sowie von Indamin zu p-Diamidodiphenylamin; durch Reduktion der entsprechenden Dinitroverbindung stellte er auch die Orthoverbindung dar.

[1]) Liebigs Annalen, Band 140, pag. 344.

Es ist daher nicht uninteressant, dass es wenigstens bei einem Diamin, nämlich dem Toluylendiamin (CH_3: NH_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4) gelingt, nach dem Girardschen Verfahren das entsprechende m-Diamidoditolylamin



zu erhalten.

Theoretisch vollzieht sich der Prozess analog demjenigen bei der Darstellung von Diphenylamin, nach der Gleichung:

$$C_6H_3CH_3(NH_2)_2 + C_6H_3CH_3(NH_2)_2HCl = (C_6H_3CH_3NH_2)_2NH + NH_4Cl.$$

Als Ausgangsmaterial diente mir das Dinitrotoluol, welches durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Toluylendiamin übergeführt wurde. Das salzsaure Salz desselben wurde leicht erhalten, indem eine alkoholische Lösung der Base mit concentrierter Salzsäure gesättigt und auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft wurde. Die Versuche wurden stets mit molekularen Mengen von Base und Salz im Einschlussrohr bei Temperaturen von 150° — 240° angestellt. Die Dauer der Erhitzung schwankte zwischen 6 und 12 Stunden.

Dabei zeigte sich, dass Temperaturen unter 180° überhaupt keine Einwirkung der beiden Körper auf einander herbeiführten, während zwischen 180° und 220° eine Reaktion im erwarteten Sinne sich vollzog. Leider war die Ausbeute infolge gleichzeitigen Auftretens harziger und gefärbter Stoffe nie eine sehr befriedigende. Infolge dessen musste ich mich begnügen, wenigstens so viel von diesem Körper zu erhalten, dass ich die Eigenschaften der Base selbst untersuchen und auch einige ihrer Salze darstellen sowie deren Zusammensetzung feststellen konnte.

Experimenteller Teil.

Die praktische Ausführung ging in der schon oben angedeuteten Weise vor sich. Es wurde in jedem Rohr ein Gemisch von 9 g Toluylendiamin mit 12 g salzsaurem Salz auf 200° — 220° erhitzt, das zusammengeschmolzene und wieder erstarrte Reaktionsprodukt in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und die intensiv grün fluorescierende Lösung mit Ammoniak übersättigt. Hiebei schied sich zunächst eine braune amorphe Masse ab, von der die Flüssigkeit in ein Becherglas abgegossen wurde. Aus dieser schossen dann nach längerem Stehen warzige Krystalle an der Glaswand an, die anfangs noch stark gefärbt und verunreinigt waren. Nach öfters wiederholtem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol und Entfärben mit Tierkohle wurden farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 154° erhalten.

Dass m-Diamidoditolylamin vorlag, wurde durch die Analyse bestätigt, welche folgende Werte ergab:
0,1325 g Substanz gab 0,36 g CO_2 und 0,0915 g H_2O.
0,163 g Substanz gab 26,7 ccm N bei 743 mm Druck u. 11° C.

Für $C_{14}H_{17}N_3$:

Berechnet in %:	Gefunden:
C = 74,00	74,09
H = 7,49	7,67
N = 18,50.	18,9.

In kaltem Wasser löst sich die Base sehr wenig, leichter in heissem, aus dem sie sich beim Erkalten in glänzend weissen Blättchen wieder abscheidet, während sie aus einer heissen alkoholischen Lösung bei genügender Concentration in Nadeln krystallisiert. Die Base ist ausserdem leicht löslich in Benzol, schwieriger in Äther. Die wässrige Lösung färbt sich beim Stehen an der Luft allmählich rötlich, ebenso auf Zusatz von Chromsäure.

m-Diamidoditolylamin ist eine kräftige Base, die sich mit Salz-, Schwefelsäure, Pikrinsäure zu gut krystallisierenden Salzen vereinigt.

Das Hydrochlorat wird erhalten, wenn man eine heisse alkoholische Lösung der Base mit Salzsäure sättigt; beim Erkalten scheidet es sich ab. In Wasser ist es leicht löslich, so dass es nur aus concentrierter Lösung in Nadeln gewonnen werden kann, die nach längerem Austrocknen im Exsiccator noch $1^1/_2$ Moleküle Wasser enthielten.

Eine Chlorbestimmung ergab in 0,227 g Substanz 0,0485 g Cl.

Für $C_{14}H_{17}N_3$, $2HCl + 1^1/_2 H_2O$:

Berechnet in %:	Gefunden:
Cl = 21,71.	21,37.

Dieses Salz ist nicht unzersetzt schmelzbar, sondern spaltet schon beim Erwärmen auf 200° Chlorammonium ab, dabei einen braunen Rückstand hinterlassend, der sich in Alkohol mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz löst. Leider konnte der Körper, wahrscheinlich derselbe, welcher sich schon bei Darstellung der Base bildet und die Ausbeute an dieser stark beeinträchtigt, nur unvollständig rein erhalten werden, so dass eine Analyse desselben nicht möglich war. Vielleicht liegt ein Abkömmling der Acridingruppe vor.

Das Platindoppelsalz scheidet sich in kupferfarbig glänzenden, rotbraunen Nädelchen ab, wenn man eine nicht zu verdünnte wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid versetzt. Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Äther und Trocknen bei 100° wurde der Ptgehalt bestimmt.

0,151 g Doppelsalz gaben 0,046 g Pt.

Für $C_{14}H_{17}N_3$, $2HCl : PtCl_4$:

Berechnet in %:	Gefunden:
Pt = 30,46.	30,42.

Sulfat. Das schwefelsaure Salz erhält man analog dem salzsauren mit verdünnter Schwefelsäure. Es ist in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol und Äther fast unlöslich. Schmelzpunkt 244°.

Eine Schwefelsäurebestimmung ergab in 0,208 g Salz 0,1375 g $BaSO_4$.

Für $C_{14}H_{17}N_3, H_2SO_4$:

Berechnet in %:	Gefunden:
$H_2SO_4 = 27{,}92$.	27,78.

Das pikrinsaure Salz gildet goldgelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln, das Oxalat ist nur schwierig aus Alkohol krystallisierbar.

Acetylverbindung.

Bringt man die Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid zusammen, so löst sie sich augenblicklich darin auf, und unter Erwärmen geht eine lebhafte Reaktion vor sich. Beim Verdünnen mit Wasser fallen weisse Blättchen einer Triacetylverbindung aus. Dieselbe lässt sich aus heissem, verdünntem Alkohol leicht umkrystallisieren, da sie in heissem Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich ist.

Eine Stickstoffbestimmung der so gereinigten Verbindung ergab in 0,110 g Substanz 13 ccm N bei 743 mm Druck und 12° C.

Für $C_{18}H_{21}N_3O_2$:

Berechnet in %:	Gefunden:
$N = 13{,}5$.	13,7.